

# Determinación rápida del contenido en cromo en licores y baños de curtición

M. D. Borràs; C. Cortés; J. M. Morera; A. Rius y R. M. Romero

Escola Superior d'Adoberia, ESAI. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada (EUETII), Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Pl. Rei, 15. 08700 Igualada.

## Resumen

**E**n el presente trabajo se presenta una nueva metodología desarrollada para la determinación de cromo en licores de curtición y baños residuales, basada en la espectrofotometría y la utilización de calibración multivariante. Esta técnica permite analizar las muestras mucho más rápidamente y con un consumo de reactivos mucho menor que el método IUC-8 de la IULTCS. La metodología es ligeramente diferente, y por lo tanto se han desarrollado dos modelos de calibración distintos, para los dos tipos de muestras. Los resultados obtenidos al aplicarla a muestras reales dan un error relativo medio del 1.4 % para los licores y del 2.1 % para los baños residuales, comprobándose además que no existen diferencias significativas entre los valores obtenidos por el nuevo método y los obtenidos por el método de referencia (IUC-8).

**Palabras clave:** Análisis de cromo, licores de cromo, baños de curtición, espectrofotometría, calibración multivariante.

## Introducción

El análisis del contenido en cromo en licores de curtición y en baños residuales es una práctica común de la industria del curtido. En el caso de los licores de curtición puede ser de mucho interés para el fabricante, puesto que debe ajustar la riqueza en cromo a los valores establecidos, mientras que en el caso de los baños de curtición es interesante para el curtidor o para plantas de recuperación de cromo, puesto que debe conocerse la cantidad de cromo en los baños de curtición para controlar el agotamiento, y en las aguas residuales por cuestiones económicas y medioambientales.

## Summary «A quick determination of chromium in liquors and tanning floats»

**I**n this work, a new methodology for the determination of chromium in tanning liquors and tanning baths is developed. This methodology is based in spectrophotometry and multivariate calibration. Compared with the official method (IUC-8 of IULTCS), the samples can be analysed quickly and with less reagents consumption. The method is slightly different for both kind of samples (liquors and baths), and so two different multivariate models have been developed. When applied to actual samples, the results obtained show a mean relative error of 1.4 % for the liquors and 2.1 % for the baths. Moreover, it has been proved that there are not significant differences between the results obtained for the new method with respect to that obtained for the official method (IUC-8).

**Keywords:** Chromium determination, chromium liquors, chromium floats, spectrophotometry, multivariate calibration.

El método oficial de la IULTCS para la determinación del contenido en cromo en licores de curtición y en baños residuales es el IUC-8 [1]. Este procedimiento se basa en la oxidación de la muestra en medio ácido fuerte, seguido de una valoración por retroceso con tiosulfato sódico. Analizar una muestra mediante esta metodología es un proceso lento y engorroso, siendo necesarias varias horas hasta llegar al resultado; además, supone un gasto importante de reactivos.

Por estos motivos es interesante disponer de un método alternativo que nos permita realizar la determinación de forma más rápida y con un menor consumo de reacti-

Dirigir correspondencia a: Antoni Rius, Escola Superior d'Adoberia, Universitat Politècnica de Catalunya, Pl. Rei, 15. 08700 Igualada. E-mail: arius@eueti.upc.es

© Currículum autores:

– M. D. Borràs, ingeniero técnico químico en Química Industrial. Profesora de la Escuela Superior de Tècnica d'Igualada.

– C. Cortés, ingeniero técnico químico por la EUETII-UPC.

– J. M. Morera, doctor en ciencias químicas. Profesor de la Escuela Superior de Tècnica d'Igualada.

– A. Rius, licenciado en ciencias químicas por la Universidad de Barcelona en 1986; doctor en ciencias químicas por la Universidad Rovira i Virgili de Barcelona en 1999; post-graduado en curtidos; profesor de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Igualada - Escuela Superior de Tècnica (EUETII-ESAI-UPC) desde el año 1990.

– R. M. Romero, ingeniero técnico químico por la EUETII-UPC.

Recibido: 30/09/99.



vos. El uso de la espectrofotometría Ultravioleta-Visible combinada con la calibración multivariante ofrece algunas de las ventajas que se persiguen. Marjoniemi y col. han aplicado este tipo de técnicas para determinar cromo en muestras sintéticas de licores de curtición y en algunas etapas de los procesos de curtición [2-4]. En algunos trabajos previos de los mismos autores del presente artículo se ha desarrollado una metodología para realizar dichas determinaciones en licores de curtición [5-7] y en baños residuales [8,9].

En este artículo se presenta un resumen de dichos trabajos, incluyendo la metodología desarrollada para ambos tipos de muestra. El procedimiento consiste en diluir la muestra con agua desionizada, registrar el espectro en la zona UV-Vis y aplicar un modelo de calibración multivariante para relacionar el espectro con el contenido en cromo. Puesto que los dos tipos de muestras tienen un origen muy distinto (licores de curtición y baños residuales), la dilución es distinta y también el modelo matemático aplicado.

## Fundamentos teóricos

### Calibración multivariante

El objetivo de la calibración multivariante es disponer de una función matemática que calcule la riqueza en cromo a partir de los valores de absorbancia del espectro de la muestra; dicha función matemática es la que se denomina modelo de calibración multivariante [10]. Para utilizar un modelo de este tipo hay que seguir tres etapas:

1. Etapa de calibración: En esta primera etapa se calcula la función matemática que relaciona espectro con contenido en cromo. Para ello, es necesario disponer de un conjunto de muestras para las cuales se tenga su espectro, y cuyo contenido en cromo se haya determinado previamente por un método de referencia (en nuestro caso el IUC-8). A estas muestras se las denomina conjunto de calibración, y deben ser de naturaleza similar a las que posteriormente se pretenden analizar, ya que, en caso contrario, en la etapa de predicción se obtendrían resultados incorrectos.

2. Etapa de validación: En esta segunda etapa se comprueba la validez del modelo desarrollado en la etapa anterior. Para ello también es necesario disponer de un conjunto de muestras (al cual se denomina conjunto de validación), distintas a las del conjunto de calibración, para las cuales también se tenga su espectro y se conozca su contenido en cromo (analizado mediante el método de referencia). A los espectros de estas muestras se les aplica el modelo multivariante desarrollado en la etapa anterior, obteniéndose como resultado la predicción del contenido en cromo en dichas muestras; los valores obtenidos se comparan con los valores de referencia y se considera el modelo correcto si se obtiene una exactitud aceptable y se demuestra que no hay diferencias significativas entre los valores predichos y los de referencia.

3. Etapa de predicción: Si en la etapa anterior el modelo ha resultado ser correcto, ya puede utilizarse para predecir el contenido en cromo en nuevas muestras, teniendo en cuenta que éstas deben ser similares a las utilizadas en las etapas de calibración y validación.

## Experimental

### Muestras y reactivos

#### Reactivos:

Para el método propuesto únicamente se necesita agua desionizada.

#### Muestras:

- Licores de cromo: 36 muestras comerciales con un contenido en cromo (determinado mediante el método IUC-8) que oscila entre el 7,6 % y el 11,6 % en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 26 de estas muestras fueron utilizadas como conjunto de calibración y 10 como conjunto de validación.
- Baños residuales: 23 muestras con un contenido en cromo (determinado mediante el método IUC-8) que oscila entre 1,9 g  $\text{l}^{-1}$  y 7,0 g  $\text{l}^{-1}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### Procedimiento experimental

A continuación se describe el procedimiento desarrollado para ambos tipos de muestras. El procedimiento a seguir para el método de referencia no se explica aquí puesto que puede encontrarse en la referencia 1.

#### Licores de curtición:

1. Pipetear 2 mL de la muestra a un matraz aforado de 100 mL.
2. Enrasar con agua desionizada.
3. Registrar el espectro en la región del visible (360-700 nm). Para realizar el espectro se ha utilizado un espectrofotómetro Hitachi U-2000.
4. Aplicar el modelo de calibración multivariante para calcular la concentración de cromo en la muestra. El programa informático utilizado para realizar los cálculos ha sido Matlab [11].

#### Baños de curtición:

1. Filtrar, si es necesario, la muestra.
2. Pipetear 25 mL de la muestra a un matraz aforado de 100 mL.
3. Enrasar con agua desionizada.
4. Registrar el espectro en la región del visible (360-700 nm). Para realizar el espectro se ha utilizado un espectrofotómetro Hitachi U-2000.
5. Aplicar el modelo de calibración multivariante para calcular la concentración de cromo en la muestra. El programa informático utilizado para realizar los cálculos ha sido Matlab [11].

En la figura 1 se muestra esquemáticamente el procedimiento desarrollado para ambos tipos de muestras (lico- res de curtición y baños de curtición).



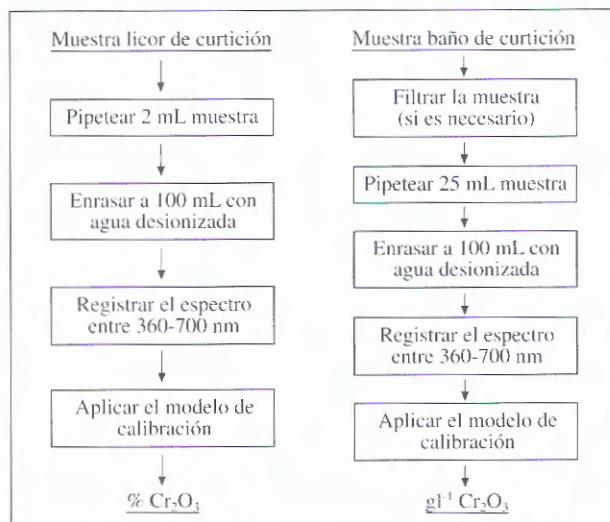


Figura 1. Esquema del procedimiento experimental propuesto para la determinación del contenido en cromo para los dos tipos de muestra.

l se muestran las concentraciones y los errores absoluto y relativo. El error relativo medio es del 2,1 %.

Tabla 2. Contenido en cromo según el método IUC-8 y el método propuesto para las 7 muestras del conjunto de validación de los baños residuales.

Nº muestra	g l <sup>-1</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IUC-8)	g l <sup>-1</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PLS)	Error absoluto	Error relativo
1	6,4	6,3	0,1	2,4
2	3,9	4,0	0,1	2,4
3	3,7	3,8	0,1	2,4
4	2,9	2,9	0,0	0,0
5	1,9	2,0	0,1	2,4
6	5,3	5,3	0,0	0,0
7	4,6	4,4	0,2	4,9
Media	4,1	4,1	0,09	2,1 %

Los valores obtenidos para los errores relativos son bastante buenos, pero para validar completamente la metodología hay que comprobar que no existe error sistemático en las predicciones con respecto a los del método de referencia, es decir, que los resultados obtenidos no son significativamente distintos de los que se obtienen por el método IUC-8. Para ello se representan gráficamente, para las muestras de validación, los valores predichos por el modelo propuesto frente a los de referencia. La figura 2 corresponde al gráfico para las diez muestras de licores de curtición, y la figura 3 a las siete muestras de los baños residuales. En ambas figuras se ha dibujado la recta teórica de pendiente uno y ordenada en el origen cero que debería obtenerse si los resultados de los dos métodos coincidieran exactamente. Para determinar si hay diferencias estadísticamente significativas se ha aplicado el test conjunto de la pendiente y la ordenada en el origen [12], llegándose a la conclusión de que, para un nivel de confianza del 95 %, no hay diferencias estadísticamente significativas entre los resultados obtenidos por el método propuesto y los obtenidos por el método IUC-8, y por lo tanto podemos considerar correcta la metodología.

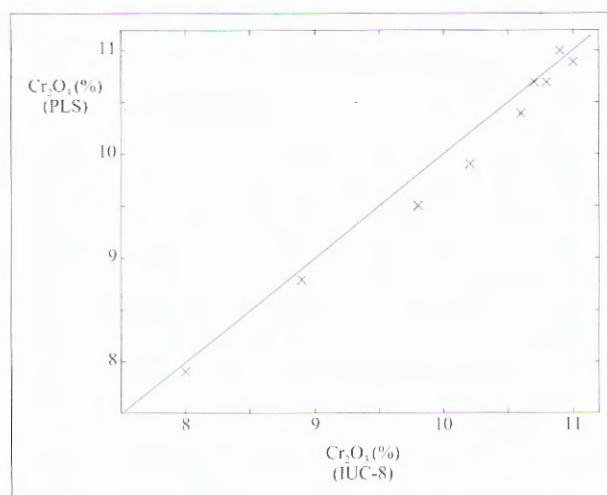


Figura 2. Gráfica de los valores obtenidos por el método propuesto frente a los del método de referencia para las muestras de licores de cromo.

Las 36 muestras de licores de curtición y las 23 de baños de curtición se analizaron mediante el método de referencia y se obtuvo su espectro mediante el procedimiento descrito.

## Resultados

A partir de las muestras seleccionadas como conjunto de calibración se han establecido los modelos de calibración multivariante (mínimos cuadrados parciales, Partial Least Squares, PLS) para cada uno de los dos tipos de muestras.

Tabla 1. Contenido en cromo según el método IUC-8 y el método propuesto para las 10 muestras del conjunto de validación de los licores de cromo.

Nº muestra	%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IUC-8)	%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PLS)	Error absoluto	Error relativo
1	8,0	7,9	0,1	1,3
2	8,9	8,8	0,1	1,1
3	9,8	9,5	0,3	3,1
4	10,2	9,9	0,3	2,9
5	10,9	11,0	0,1	0,9
6	10,7	10,7	0,0	0,0
7	10,6	10,4	0,2	1,9
8	10,8	10,7	0,1	0,9
9	10,8	10,7	0,1	0,9
10	11,0	10,9	0,1	0,9
Media	10,2	10,1	0,14	1,4 %

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para las 10 muestras de licores de cromo del conjunto de validación. En esta tabla se muestran las concentraciones de cromo en las muestras obtenidas mediante el método IUC-8 y mediante el método propuesto, así como los errores absolutos y relativos para cada una de las muestras. Puede observarse cómo se obtiene un error relativo medio del 1,4%. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para las 7 muestras de baños residuales del conjunto de validación. Igual que en la tabla



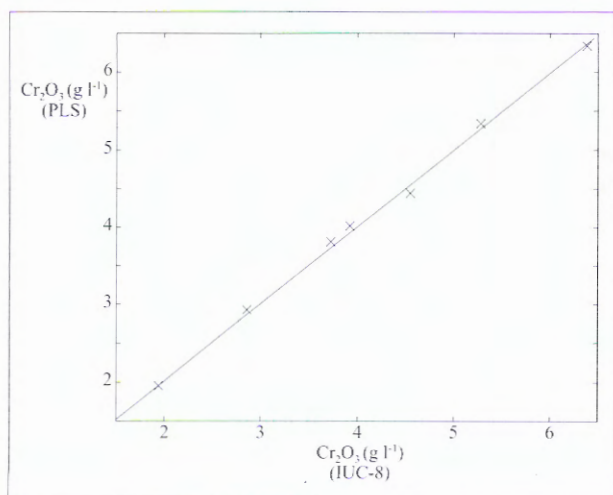


Figura 3. Gráfica de los valores obtenidos por el método propuesto frente a los del método de referencia para las muestras de baños residuales.

Finalmente, otro parámetro utilizado para validar modelos multivariantes, y que nos da idea de la exactitud del modelo, es el error de predicción relativo cuadrático medio (rmsep) que se calcula según:

$$\text{rmsep} = \frac{100}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum (\hat{c} - c)^2}{N}}$$

donde  $c$  son las concentraciones determinadas por el método IUC-8,  $\hat{c}$  son las concentraciones predichas por el modelo multivariante,  $\bar{c}$  el valor medio de las concentraciones de referencia y  $N$  el número de muestras.

Los valores obtenidos para dicho parámetro son 1,9 % y 1,8 %, respectivamente, valores suficientemente pequeños para considerar que la exactitud del nuevo método es buena.

## Conclusiones

El nuevo método propuesto en el presente trabajo, basado en la espectrofotometría, presenta las ventajas sobre el método tradicional IUC-8 de la IULTCS de ser mucho más rápido (pocos minutos frente a varias horas) y consumir muchos menos reactivos (solamente agua desionizada). Obviamente, hay que disponer de un espectrofotómetro que permita registrar espectros en la zona del visible y del ordenador y programa informático para desarrollar un modelo de calibración multivariante. Sin embargo, dichos instrumentos pueden conseguirse fácilmente en el mercado a un precio asequible.

Las características de esta metodología hacen que esté especialmente indicada para análisis de rutina. Los resultados obtenidos demuestran que la exactitud es buena y los resultados obtenidos son comparables a los que se obtienen para las mismas muestras mediante el método oficial de referencia.

## Bibliografía

1. IUC-8. J. Soc. Leather Technol. Chem., 1965, 49, 17.
2. Marjoniemi, M., Wardley, M. and Mäntysalo, E.; Proceedings of the XXI Congreso de la IULTCS, Septiembre 1991, Barcelona.
3. Marjoniemi, M.; Applied Spectroscopy, 1992, 46, 1908.
4. Marjoniemi, M.; Applied Spectroscopy, 1994, 49.
5. A. Rius, J. M. Morera, M. D. Borràs, C. Cortés y M. P. Callao; Libro de conferencias de la XLVII Asamblea Nacional de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero; Sitges, Mayo 1998, pp.183-190.
6. A. Rius, J. M. Morera, M. D. Borràs, C. Cortés and M. P. Callao; Proceedings of the XXV Congreso de la IULTCS, Enero 1999, Madras, India, pp.687-691.
7. M. D. Borràs, C. Cortés, J. M. Morera and A. Rius, J. Soc. Leather Technol. Chem., 83(1999)196-199.
8. A. Rius, J. M. Morera, M. D. Borràs y R. M. Romero; Libro de conferencias de la XLVIII Asamblea Nacional de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero; Granada, Mayo 1999, pp.213-222.
9. M. D. Borràs, R. M. Romero, J. M. Morera and A. Rius, J. Soc. Leather Technol. Chem., enviado para publicar.
10. Beebe, K. R., Pell, R. J. and Seasholtz, M. B.; Chemometrics: A Practical Guide. Wiley, New York, 1998.
11. MATLAB. The Mathworks, South Natick, MA, USA.
12. Drapper, N. and Smith, H.; Applied Regression Analysis, 2nd edition; Wiley-Interscience, New York, 1981.



## ASOCIACION QUIMICA ESPAÑOLA DE LA INDUSTRIA DEL CUERO

Comunicamos a nuestros asociados y lectores que estuviesen interesados en realizar alguna gestión con la Secretaría de esta asociación, que su horario de oficinas es el siguiente:

Martes y Jueves de 18 a 21 horas.

AQEIC

Gran Via de les Corts Catalanes, 608, 8.º C

Teléfono/Fax 93 302 48 93

08007 BARCELONA